

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212127

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.CI.

C07C 47/22  
 B01J 23/88  
 B01J 27/057  
 C07C 27/00  
 C07C 27/12  
 C07C 51/235  
 C07C 51/25  
 C07C 57/055  
 // C07B 61/00

(21)Application number : 2001-007493

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.2001

(72)Inventor : WATANABE SEIGO  
OKITA MOTOMU

## (54) METHOD FOR PRODUCING METHACROLEIN AND METHACRYLIC ACID

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing methacrolein and methacrylic acid in higher yields in the method for producing the same compounds by performing a gas phase catalytic oxidation of isobutylene and/or tertiary butanol with molecular oxygen in the presence of a solid oxidation catalyst by using a fixed bed tubular type reactor.

**SOLUTION:** The method for producing methacrolein and methacrylic acid is provided by allowing any one position where the difference of temperatures between the temperature of a heating medium and the temperature of the catalytic layer ( $\Delta T$  = the temperature of catalytic layer – the temperature of heating medium) exceeds 50° C not to exist, and also setting  $\geq 2$  positions of high temperature zones where the  $\Delta T$  becomes 15–50° C.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-212127

(P2002-212127A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51)Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 07 C 47/22

識別記号

F I  
C 07 C 47/22

テマコード(参考)

B 01 J 23/88  
27/057

B 01 J 23/88  
27/057

A 4 G 0 6 9  
J 4 H 0 0 6

C 07 C 27/00 3 4 0

C 07 C 27/00 3 4 0

Z 4 H 0 3 9  
Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-7493(P2001-7493)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(22)出願日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(72)発明者 渡辺 聖午

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 固定床管型反応器にてイソブチレンおよび/または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法において、より高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法を提供する。

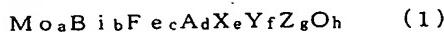
【解決手段】 触媒層中に熱媒浴の温度と触媒層の温度との差 ( $\Delta T$  = 触媒層の温度 - 热媒浴の温度) が  $50^{\circ}\text{C}$  を超える箇所が 1 箇所もなく、かつ  $\Delta T$  が  $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$  となる高温帯域を 2 箇所以上設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体酸化触媒が充填された触媒層と熱媒浴を備えた固定床管型反応器を用いて、イソブチレンおよび／または第3級ブタノールならびに分子状酸素を含む原料ガスを前記触媒層に流通させることによりメタクロレインおよびメタクリル酸を合成するメタクリル酸の製造方法において、触媒層中に熱媒浴の温度と触媒層の温度との差（ $\Delta T$ =触媒層の温度－熱媒浴の温度）が50℃を超える箇所が1箇所もなく、かつ $\Delta T$ が15～50℃となる高温帯域を2箇所以上設けることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

【請求項2】 原料ガス入り口側から数えて第1番目の高温帯域と第2番目の高温帯域の間の距離が、触媒層全長の0.13～0.6倍であることを特徴とする請求項1記載のメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

【請求項3】 前記固体酸化触媒が下記の式(1)で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2記載のメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。



(式中、Mo、Bi、FeおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、Aはニッケルおよび／またはコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、クロム、マンガン、スズおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、タンクステンおよびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表す。ただし、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、a=12のとき、0.1≤b≤5、0.1≤c≤5、1≤d≤12、0≤e≤10、0≤f≤10、0.01≤g≤3であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固定床管型反応器を用いてイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 イソブチレンまたは第3級ブタノールの気相接触酸化反応によりメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に使用する触媒に関しては数多くの提案がなされている（以下、特に断りのない限りこの気相接触酸化反応を単に「酸化反応」という。）。これら提案は主として触媒を構成する元素およびその比率に関するものである。

るものである。

【0003】 酸化反応は発熱反応であるため、触媒層で蓄熱が起こる。過剰な蓄熱の結果生じる局所的異常高温帯域はホットスポットと呼ばれ、この部分では過度の酸化反応により収率が低下する。このため、酸化反応の工業的実施において、ホットスポットの発生は重大な問題であり、特に生産性を上げるために原料ガス中におけるイソブチレンまたは第3級ブタノール濃度を高めた場合、ホットスポットが発生し易くなる傾向があることから反応条件に関して大きな制約を強いられているのが現状である。

【0004】 したがって、ホットスポット部の温度を抑えることは工業的に高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を生産する上で非常に重要である。また、特にモリブデン含有固体酸化触媒を用いる場合、モリブデン成分が昇華しやすいため、ホットスポットの発生を防止することは重要である。

【0005】 ホットスポット部の温度を抑える方法として、これまでにいくつかの提案がなされている。例えば特開平3-176440号公報には、触媒組成を変動させて調製した活性の異なる複数個の触媒を原料ガス入口側から出口側に向かって活性がより高くなるように充填し、この触媒層にイソブチレンまたは第3級ブタノールおよび酸素を含む原料ガスを流通させる方法が開示されている。また、特開平8-92147号公報には、熱媒浴を備えた多管式固定床反応器を用いてプロピレンをアクリレインに気相酸化する際に、熱媒浴の温度が反応器の入口部と出口部の間で2～10℃上がるよう熱媒の流れを制御する方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの方法は単にホットスポット部の温度を低くすることが目的であり、1箇所のホットスポット部における熱媒浴の温度と触媒層の温度との差（ $\Delta T$ ）をある程度にまで小さくする方法に過ぎない。すなわち、これらの方法は、酸化反応による発熱を触媒層内で積極的に制御するに至っていないため、例えば、生産性を上げるためにイソブチレンまたは第3級ブタノールの濃度を更に高めた場合、ホットスポット部における発熱が顕著となる。そのため、反応条件に関し依然かなりの制約を強いられる。すなわち、イソブチレンまたは第3級ブタノールの濃度を工業的に満足できるような水準まで高めた際に工業的に満足できるような収率でメタクロレインおよびメタクリル酸が得られていないのが現状である。

【0007】 したがって、本発明は、固定床管型反応器にてイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法において、より高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体酸化触媒が充填された触媒層と熱媒浴を備えた固定床管型反応器を用いて、イソブチレンおよび／または第3級ブタノールならびに分子状酸素を含む原料ガスを前記触媒層に流通させることによりメタクロレインおよびメタクリル酸を合成するメタクリル酸の製造方法において、触媒層中に熱媒浴の温度と触媒層の温度との差（ $\Delta T$ =触媒層の温度-熱媒浴の温度）が50℃を超える箇所が1箇所もなく、かつ $\Delta T$ が15～50℃となる高温帯域を2箇所以上設けることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、メタクロレインおよびメタクリル酸を合成する反応は熱媒浴を備えた固定床管型反応器を用いて実施される。ここで用いる熱媒については特に限定はないが、一般的には硝酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウムを含む塩溶融物が用いられる。また、管型反応器についても特に制限はないが、工業的には内径2.0～3.0mmの反応管を数千～数万本備えた多管式反応器が好ましい。

【0010】本発明において、用いる固体酸化触媒はこの酸化反応用の固体触媒であれば特に限定されず、従来から知られているモリブデンを含む複合酸化物等を用いることができるが、好ましくは下記の式（1）で表される複合酸化物である。



式（1）において、Mo、Bi、FeおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、Aはニッケルおよび／またはコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、クロム、マンガン、スズおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、タンクステンおよびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表す。ただし、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、a=1.2のとき、0.1≤b≤5、0.1≤c≤5、1≤d≤1.2、0≤e≤1.0、0≤f≤1.0、0.01≤g≤3であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。特に好ましい各元素の原子比は、a=1.2のとき、0.2≤b≤3、0.5≤c≤4、2≤d≤1.0、0≤e≤1.0、0≤f≤1.0、0.1≤g≤2である。

【0011】本発明で用いる触媒を調製する方法は特に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている種々の方法を用いることができる。

【0012】触媒の調製に用いる原料は特に限定されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム

塩、酸化物、ハロゲン化物等を組み合わせて使用することができます。例えばモリブデン原料としてはバラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等が使用できる。

【0013】本発明に用いられる触媒は無担体でもよいが、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリコンカーバイト等の不活性担体に担持させた担持触媒や、あるいはこれらで希釈した触媒を用いることもできる。

【0014】本発明において、触媒層とは、固定床管型反応器の反応管内において少なくとも触媒が含まれている空間部分を指す。すなわち、触媒だけが充填されている空間だけでなく、触媒が不活性担体等で希釈されている空間部分も触媒層とする。ただし、反応管両端部の何も充填されていない空間部分や不活性担体等だけが充填されている空間部分は、触媒が実質的に含まれないので触媒層には含まない。

【0015】本発明において、熱媒浴を備えた固定床管型反応器に固体酸化触媒を充填し、イソブチレンおよび／または第3級ブタノールならびに分子状酸素を含む原料ガスを触媒層に流通させることによりメタクロレインおよびメタクリル酸を合成するに際し、触媒層中に熱媒浴の温度と触媒層の温度との差（ $\Delta T$ ）が15～50℃となる高温帯域を2箇所以上設けることが重要である。原料ガスには、イソブチレンまたは第3級ブタノールのいずれか一方が含まれている必要があるが、両方含まれてもよい。触媒層における $\Delta T$ の最大値は小さいほど好ましく、高くなりすぎると、過度の酸化反応により選択率が低下し、その結果収率が低下するのみならず、熱負荷による触媒の劣化・変質も懸念されるので50℃以内でなければならない。本発明における酸化反応は発熱反応であるため、ある程度の大きさの $\Delta T$ が生じることは避けられない。しかし、 $\Delta T$ が15～50℃の高温帯域が2箇所以上となるような条件に調節することで、1箇所に集中した局所的異常高温域が生じることを避けることができる。なお、当然のことながら、これら各高温帯域の間には $\Delta T$ が15℃未満となる帯域が存在しなければならない。

【0016】高温帯域が2箇所以上となるような条件に調節する方法は特に限定されないが、例えば、反応管内を管軸方向に2層以上に分割して設けた反応帯に触媒をそれぞれ充填する方法において、各反応帯の管軸方向の長さを調節し、かつ各反応帯における単位容積当たりの触媒活性を調節する方法等が挙げられる。この際、単位容積当たりの触媒活性を調節する手法としては、例えば、触媒を不活性担体で希釈する際の希釈割合を調節する方法、触媒組成または調製法を変更して得られる活性の異なる触媒を用いて調節する方法等が挙げられる。

【0017】触媒層に設けた2箇所以上の $\Delta T$ が15～50℃となる高温帯域は、原料ガス入り口側から数えて第1番目の高温帯域と第2番目の高温帯域の間の距離

が、触媒層全長の0.13～0.6倍であるように配置することが好ましく、特に0.14～0.5倍とすることが特に好ましい。触媒層全長に対する高温帯域間の距離の割合が小さくなるほど、反応器内に充填した触媒のうち有効に作用するものの割合が増加する傾向にあり、大きくなるほど、触媒の劣化・変質を招く可能性が低くなる傾向にある。また、高温帯域が3つ以上あるときは、隣り合う各高温帯域間の距離を、触媒層全長の0.2～0.9倍、特に0.25～0.8倍としてもよい。高温帯域の数は、通常5以下であり、実用的には2または3が好ましい。なお、各高温帯域間の距離とは、各高温帯域において $\Delta T$ が最大である箇所間の距離を表わす。

【0018】また、原料ガス入り口からの第1番目の高温帯域までの位置( $\Delta T$ が最大の位置)は、触媒層全長の好ましくは0～0.7倍の位置、特に好ましくは0.1～0.5倍の位置である。

【0019】また、触媒の充填の微小な不均一等に基づき、管軸方向の $\Delta T$ 曲線上には微細なピークと谷が見られるのが通常である。そこで、高温帯域の範囲を決める際には、測定点の前後の実測 $\Delta T$ について触媒層全長の0.005倍の範囲、好ましくは0.01倍の範囲で平均 $\Delta T$ を求めると、そのピークと谷によるノイズが低減される。仮に実測 $\Delta T$ で高温帯域の要件を満たす発熱ピークが観察されたとしても、平均 $\Delta T$ に基づいたときに高温帯域の要件を満たさない場合は、その発熱ピークをもって別の高温帯域とは解釈しないものとする。

【0020】本発明において、触媒層中における $\Delta T$ とは、触媒層内のある測定位置の温度とその周囲の熱媒浴の温度との差のことである。反応器の形態、反応条件、熱媒の流動状態等によっては、熱媒浴中の熱媒の温度に若干の不均一分布が生じる場合があるが、その度合いが小さい場合は熱媒浴の平均温度を熱媒浴温度として扱っても差し支えない。ただし、その度合いが小さくない場合には、各場所における熱媒浴温度を測定して $\Delta T$ を求める必要がある。

【0021】また、触媒層内の温度を測定する方法としては、例えば、触媒を充填するに先立ち、管型反応器内に保護管を設置しておき、この保護管内に熱電対を挿入して反応中の各場所における温度を測定する方法を挙げることができる。この方法において、保護管の設置位置は反応管の管軸方向に対して垂直な断面の中心付近が好ましく、保護管の長さは触媒層を超える長さが必要である。この方法は触媒層のあらゆる位置の温度を簡便に測定できるので好ましい。なお、工業的に用いられる多管式反応器の場合には、すべての反応管内の触媒層温度を測定することは実際上不可能であるので、実質的に反応器全体を代表する反応管のいくつかについて測定することになる。

【0022】本発明の実施に際し、原料ガス中のイソブ

チレンおよび/または第3級ブタノールの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容積%が適当であり、3～8容積%が特に好ましい。

【0023】分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的に有利であるが、必要に応じて純酸素で富化した空気を用いてもよい。原料ガス中の酸素濃度はイソブチレンおよび第3級ブタノールの合計1モルに対して0.3～4モルが好ましく、特に0.4～3モルが好ましい。原料ガスは本反応に対して実質的に影響を与えない低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいし、窒素、水蒸気、二酸化炭素等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。

【0024】酸化反応の反応圧力は常圧から数気圧が好ましい。反応温度である熱媒浴温度は280～450℃が好ましく、特に300～400℃が好ましい。原料ガスの空間速度は300～3000 hr<sup>-1</sup>が好ましく、特に500～2000 hr<sup>-1</sup>が好ましい。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例および比較例中の「部」は重量部を意味する。触媒組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。反応器の熱媒としては硝酸カリウム50質量%および亜硝酸ナトリウム50質量%からなる塩溶融物を用いた。反応原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0026】また、イソブチレンおよび/または第3級ブタノールの反応率、生成したメタクロレインおよびメタクリル酸の選択率はそれぞれ以下のように定義される。

$$\text{イソブチレンおよび/または第3級ブタノールの反応率} (\%) = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクロレインの選択率} (\%) = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率} (\%) = (D/B) \times 100$$

ここで、Aは供給したイソブチレンおよび/または第3級ブタノールのモル数、Bは反応したイソブチレンおよび/または第3級ブタノールのモル数、Cは生成したメタクロレインのモル数、Dは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0027】【実施例1】水400部に60%硝酸42部を加え均一溶液とした後、硝酸ビスマス6.8.7部を加え溶解した。これに硝酸ニッケル102.9部および三酸化アンチモン24.1部を順次加えた。この混合液に28%アンモニア水16.5部を加えて白色沈殿物と青色の上澄み液を得た。これを加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させ、得られたスラリー状物を120℃で16時間乾燥した後、750℃で2時間熱処理し、微粉碎して、ビスマスニッケルーアンチモン化合物の微粉末を得た。

【0028】水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム12.

3部および硝酸セシウム23.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。別に水700部に硝酸第二鉄230.8部、硝酸コバルト418.9部および硝酸マグネシウム60.5部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、20%シリカゾル425.5部および前記のビスマスニッケルーアンチモン化合物の微粉末を加え、加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。

【0029】得られたケーキ状物質を130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下300℃で1時間焼成し、粉碎した。得られた乾燥粉碎物100部に対してグラファイト2部を添加混合し、打錠成形機により外径5mm、内径2mm、長さ3mmのリング状に成形した。この打錠成形物を空気流通下に520℃で3時間焼成し、触媒1を得た。触媒1の組成は、酸素を除いた原子比で、M<sub>0.12</sub>W<sub>0.2</sub>B<sub>0.6</sub>F<sub>2.4</sub>S<sub>0.7</sub>N<sub>1.5</sub>C<sub>0.6</sub>Mg<sub>1.0</sub>C<sub>0.5</sub>S<sub>1.6</sub>であった。

【0030】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器の原料ガス入口部に触媒1を370mLと外径5mmのアルミナ球130mLを混合したものを充填し、出口部に触媒1を1000mLを充填した。このときの触媒層の長さは3005mmであった。この触媒層にイソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340℃、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0031】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から300mmの位置が最大温度となる第一の高温帯域と原料ガス入口側の端から1200mmの位置が最大温度となる第二の高温帯域が観測された。すなわち、触媒層の長さに対する上記2箇所の高温帯域間の距離の割合は0.3であった。また、第一高温帯域の最大温度の位置におけるΔTは28℃、第二高温帯域の最大温度の位置におけるΔTは25℃であった。なお、原料ガス入口側の端から1000mmの位置におけるΔTは13℃であった。

【0032】反応生成物を捕集して分析したところ、イソブチレン反応率96.8%、メタクロレイン選択率87.0%、メタクリル酸選択率3.3%であった。

【0033】【比較例1】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器の原料ガス入口部に触媒1を620mLと外径5mmのアルミナ球130mLを混合したものを充填し、出口部に触媒1を750mLを充填した。このときの触媒層の長さは3005mmであった。この触媒層にイソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340℃、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0034】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から400mmの位置が最大温度と

なる一つの高温帯域のみが観測された。また、この高温帯域の最大温度におけるΔTは40℃であった。

【0035】反応生成物を捕集して分析したところ、イソブチレン反応率97.5%、メタクロレイン選択率85.2%、メタクリル酸選択率3.2%であった。

【0036】【比較例2】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器に触媒1を1500mL充填した。このときの触媒層の長さは3005mmであった。この触媒層にイソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340℃、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0037】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から200mmの位置が最大温度となる一つの高温帯域のみが観測された。また、この高温帯域の最大温度におけるΔTは54℃であった。

【0038】反応生成物を捕集して分析したところ、イソブチレン反応率99.1%、メタクロレイン選択率82.1%、メタクリル酸選択率3.4%であった。

【0039】【比較例3】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器に触媒1を1370mL充填した。このときの触媒層の長さは2745mmであった。この触媒層にイソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340℃、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0040】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から200mmの位置が最大温度となる一つの高温帯域のみが観測された。また、この高温帯域の最大温度におけるΔTは51℃であった。

【0041】反応生成物を捕集して分析したところ、メタクロレイン反応率98.8%、メタクロレイン選択率82.3%、メタクリル酸選択率3.3%であった。

【0042】【比較例4】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器の原料ガス入口部に触媒1を140mLと外径5mmのアルミナ球50mLを混合したものを充填し、出口部に触媒1を1310mL充填した。このときの触媒層の長さは3005mmであった。この触媒層にイソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340℃、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0043】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から200mmの位置が最大温度となる第一の高温帯域と原料ガス入口側の端から560mmの位置が最大温度となる第二の高温帯域が観測された。すなわち、触媒層の長さに対する上記2箇所の高温帯域間の距離の割合は0.12であった。また、第一高温帯域の最大温度におけるΔTは21℃、第二高温帯域の最大温度におけるΔTは52℃であった。なお、原料

ガス入口側の端から380mmの位置における $\Delta T$ は14°Cであった。

【0044】反応生成物を捕集して分析したところ、イソブチレン反応率98.2%、メタクロレイン選択率84.7%、メタクリル酸選択率3.3%であった。

【0045】【実施例2】水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部および硝酸セシウム9.2部を加えて加熱溶解した(C液)。別に水300部に硝酸第二鉄209.8部、硝酸鉛625.3部およびテルル酸162.6部を加え、溶解した(D液)。C液にD液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン178.9部および30%シリカゾル709.0部を加え、その後、水の大部分を蒸発させた。

【0046】得られたケーキ状物質を130°Cで乾燥させた後、空気雰囲気下300°Cで1時間焼成し、粉碎した。得られた焼成粉碎物100部に対してグラファイト2部を添加混合し、打錠成形機により外径5mm、内径2mm、長さ3mmのリング状に成型した。この打錠成形物を空気流通下に500°Cで3時間焼成し、触媒2を得た。触媒2の組成は、酸素を除いた原子比で、Mn<sub>12</sub>T<sub>e3</sub>F<sub>e2.2</sub>P<sub>b8</sub>S<sub>b5.2</sub>C<sub>s0.2</sub>S<sub>i15</sub>であった。

【0047】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器の原料ガス入口部に触媒2を150mlと外径5mmのアルミナ球90mLを混合したものを作成し、中央部に触媒2を200mLと外径5mmのアルミナ球40mLを混合したものを充填し、出口部に触媒2を1020mL充填した。このときの触媒層の長さは300.5mmであった。この触媒層に第3級ブタノール5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度(熱媒浴温度)340°C、空間速度1000hr<sup>-1</sup>で通じた。

【0048】このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から180mmの位置が最大温度となる第一の高温帯域と原料ガス入口側の端から620m

mの位置が最大温度となる第二の高温帯域と原料ガス入口側の端から1100mmの位置が最大温度となる第三の高温帯域が観測された。すなわち、触媒層の長さに対する上記3箇所の隣り合う高温帯域間の距離の割合は、第一と第二の高温帯域間が0.15、第二と第三の高温帯域間が0.16であった。また、第一高温帯域の最大温度における $\Delta T$ は23°C、第二高温帯域の最大温度における $\Delta T$ は26°C、第三高温帯域の最大温度における $\Delta T$ は24°Cであった。なお、原料ガス入口側の端から480mmの位置における $\Delta T$ は12°C、原料ガス入口側の端から960mmの位置における $\Delta T$ は13°Cであった。

【0049】反応生成物を捕集して分析したところ、第3級ブタノール反応率100.0%、メタクロレイン選択率81.1%であり、メタクリル酸選択率は2.1%であった。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、熱媒浴を備えた固定床管型反応器に固体酸化触媒を充填し、イソブチレンおよび/または第3級ブタノールならびに分子状酸素を含む原料ガスを触媒層に流通させることによりメタクロレインおよびメタクリル酸を合成するに際し、 $\Delta T$ が50°Cを超える箇所が1箇所もなく、かつ $\Delta T$ が15~50°Cとなる高温帯域を2箇所以上設けることにより、高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を製造することができる。

【0051】また本発明によれば、原料ガス入り口側から数えて第1番目の高温帯域と第2番目の高温帯域の間の距離が、触媒層全長の0.13~0.6倍となるようにすることで、さらに収率が向上する。

【0052】さらに、固体酸化触媒として前記式(1)で表される複合酸化物を用いることでもさらに収率が向上する。

---

#### フロントページの続き

(51) Int: Cl. 7	識別記号
C 0 7 C 27/12	3 3 0
51/235	
51/25	
57/055	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0

F I	マーク(参考)
C 0 7 C 27/12	3 3 0
51/235	
51/25	
57/055	B
C 0 7 B 61/00	3 0 0

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 BA02B  
BA08B BB06A BB06B BC02A  
BC03A BC05A BC06A BC06B  
BC10A BC10B BC19A BC21A  
BC21B BC22A BC23A BC25A  
BC25B BC26A BC26B BC35A  
BC43A BC50A BC51A BC55A  
BC58A BC59A BC59B BC60A  
BC60B BC62A BC66A BC66B  
BC67A BC67B BC68A BC68B  
BD03A BD05A BD05B BD07A  
BD08A BD10A BD10B CB07  
DA06 EA06 FA01 FB05 FB06  
FB30 FB64 FC08  
4H006 AA02 AC45 AC46 BA02 BA06  
BA07 BA08 BA10 BA11 BA13  
BA14 BA19 BA20 BA21 BA30  
BA31 BA33 BA36 BA55 BC10  
BE30  
4H039 CA65 CC20 CC40